Agilent 7000A トリプル四重極 GC/MS システムを用いた 大気微粒子に含有される ニトロ多環式芳香族炭化水素の定量

アプリケーション

環境

著者

Frank David
Research Institute for Chromatography
Pres. Kennedypark 26, B-8500 Kortrijk
Belgium

Matthew S. Klee
Agilent Technologies, Inc.
2850 Centerville Road
Wilmington, DE 19808
USA

概要

Agilent 7000A トリプル四重極 GC/MS システム (G7010AA) のマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードとキャピラリ GC システムを併用することによって、大気微粒子に含有されるニトロ多環式芳香族炭化水素 (ニトロ-PAH) を分析しました。ニトロ-PAH の分析は、従来、手間のかかるサンプル前処理を経てシングル四重極 GC/MS の選択イオンモニタリング (SIM) モード 分析を行うか、もしくは多次元 GC/MS という方法で実施されてきましたが、MS/MS 検出モードの選択性が向上した結果、大気微粒子抽出物を直接分析できるようになりました。ニトロ-PAH は実サンプル中から pg/µL という低いレベルで検出されましたが、これは大気中での pg/m^3 に相当します。

Agilent Technologies

はじめに

ニトロ多環式芳香族炭化水素 (ニトロ-PAH) は、大気中で検出される物質の中でも最も高い有毒性/発癌性/変異誘発作用をもつ物質です。PAH と同様、ニトロ-PAH は、主に大気中の粒子状物質に吸着されています。通常、市街地で採取した微粒子画分に含まれる濃度範囲は 1 ～ 100 pg/m^3 です。この濃度範囲は、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、ベンゾ (a) ピレンといった中性 PAH と比較した場合、ほぼ 1/100 ～ 1/1,000 の濃度になります。

大気中のニトロ-PAH の採取は、通常、微粒子をフィルタ (グラスファイバ) で捕獲するという方式のハイボリュームサンプラ (大容量空気捕集装置) を使用して行いますが、ガス相画分については、この微粒子フィルタの裏側に取り付けたポリウレタンフォーム (PUF) 製または XAD 樹脂製の二次フィルタで採取します。次に、そのフィルタを液体抽出 (ソックスレー抽出) し、抽出物を濃縮します。この濃縮抽出物 (通常、大気サンプル 1,000 m^3 に対して 1 mL の量) を分析すれば、濃縮抽出物内に µg/mL の濃度レベルで存在する中性 PAH を定量できます。しかし、抽出物中の複雑なサンプルマトリックスからの高いバックグラウンド干渉が障害となり、GC/MS による直接分析ではニトロ-PAH を ng/mL レベルで正確に定量することはできません。このため、アミノプロピルカラムを用いた順相液体クロマトグラフィによる分画といった手間のかかるサンプル前処理法や、ハートカット二次元 GC 法が採られています。

本実験では、微粒子フィルタからソックスレー抽出法で抽出した大気微粒子抽出物を、追加のクリーンアップ無しで、Agilent 7000A トリプル四重極 GC/MS システムにおけるマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードで分析しました。

実験手法

試薬と標準物質

高純度ニトロ-PAH (純度 99 ～ 97 %) を Sigma-Aldrich (ベルギー、ボーネム) から購入しました。較正用サンプルの溶媒にはトルエンを用いました。メソッド作成のためのスキャンおよびプロダクトイオンスキャンには、10 ng/µL 溶液を使用しました。

MRM モードでの較正曲線の作成には、5 ～ 50 pg/µL の溶液を使用しました。

サンプリング

大気微粒子のサンプルは、ハイボリュームサンプラ (米国 Anderson Graseby 社) を使用し、グラスファイバ製フィルタの裏側に取り付けた PUF フィルタで採取しました。ハイボリュームサンプラによるサンプリングは、毎分 0.9 m^3 の採取量で 24 時間行います。採取フィルタをジクロロメタンによるソックスレー抽出で抽出し、溶媒をトルエンに置換して 1 mL に濃縮しました。追加精製は行いませんでした。

機器

分析に使用したシステムは、Agilent 7890A GC システムに試作版 Agilent 7000A トリプル四重極GC/MS システムを組み合わせたものです。GC にはスプリット/スプリットレス注入口を装着しました。分離は、15 m x 内径 0.25 mm × 0.25 µm の DB-5MSUI カラムで行いました。

注入 (1 µL) は280 °C のスプリットレスモード、カラム昇温は、70 °C (1 min) - 20 °C/min - 310 °C で行いました。

Agilent 7000A トリプル四重極システムは、不活性な電子イオン化 (EI) イオン源を装着し、MRM モードで測定しました。イオン源温度は 300 °C、四重極温度は 150 °Cでした。分子量関連イオンをプリカーサイオンとして選択し、対象溶質ごとに 2 つのトランジションを選択しました。最も重視したトランジションはニトロ基 (M-46) の解離です。選択イオンの一覧を表 1 に示します。

表 1. 分析対象として選択したトランジション

溶質	プリカーサイオン	プロダクトイオン
1-ニトロ-ナフタレン	173	127, 115
9-ニトロ-アントラセン	223	193, 176
3-ニトロ-フルオランテン	247	201, 217
1-ニトロ-ピレン	247	201, 217
2-ニトロ-ピレン	247	201, 217

結果と考察

50 pg/µL のニトロ-PAH 混合溶液の分析結果を図 1 に示します。優れた感度を実現できました。これらの溶質の検出限界は 1 ～ 5 pg 前後でした。この値は、Agilent 5975C シリーズ GC/MSD システムで SIM モードの測定を行った場合の検出限界値に匹敵するものです。

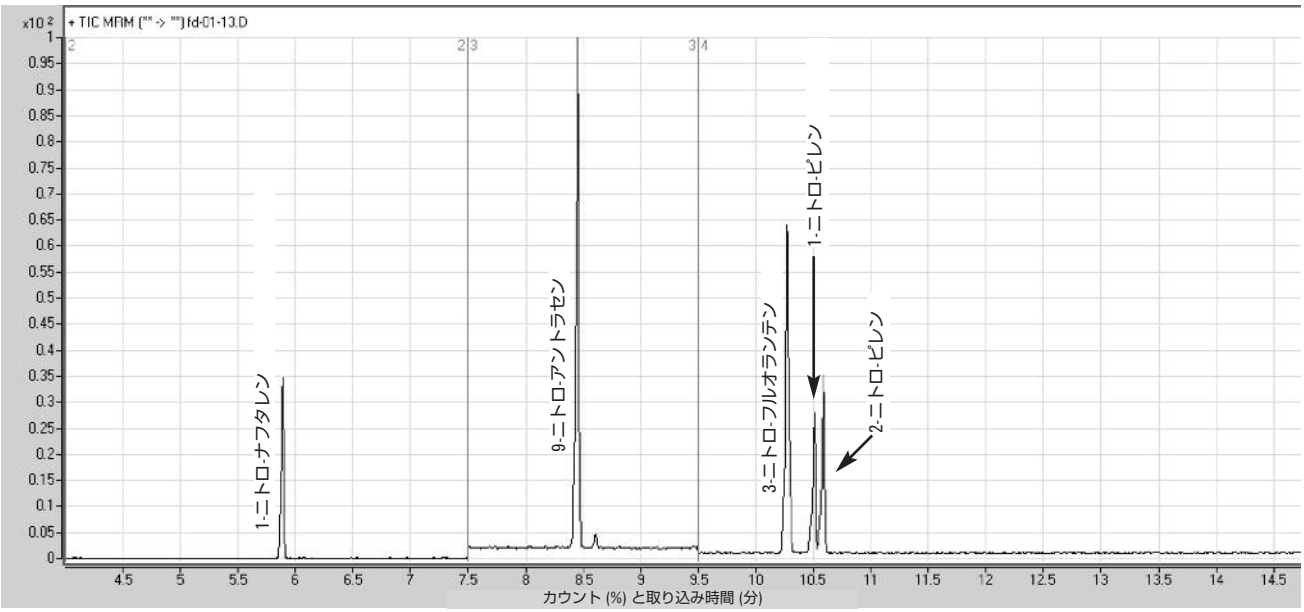

図 1.　GC/QQQ の MRM モードによる 50 pg/µL ニトロ-PAH 混合溶液の分析結果

次に、市街地で採取した大気微粒子からの抽出物を分析しました。MRM クロマトグラム (図 2) から分かるとおり、ニトロ-ナフタレン (一番上) 、ニトロ-アントラセン (真ん中) 、ニトロ-フルオランテン、ニトロ-ピレン (一番下) がすべて簡単に検出できます。このサンプルのニトロ-PAH 含有濃度は、絶対検量線法で算出され、ニトロ-ナフタレンが 21 pg/m^3、ニトロ-アントラセンが 10 pg/m^3、ニトロ-フルオランテンが 77 pg/m^3、2-ニトロ-ピレンが 14 pg/m^3 でした。

ニトロ-フルオランテンとニトロ-ピレンの異性体のクロマトグラムの拡大図を図 3A に示します。こうした化合物は簡単に検出できます。検出限界 (LOD) は 1 pg 前後、大気中濃度に換算すると 1 pg/m³ です。

比較のため、同じサンプルを精製せずに、Agilent 7890A GC システム/Agilent 5975C シリーズGC/MSD の SIM モードで分析しました。ニトロ-フルオランテン (tR = 12.5 分) とニトロ-ピレン (tR = 12.8 および 12.9 分) のクロマトグラムを図 3Bに示します (対象 SIM イオン 247 および 201)。高いバックグラウンド干渉のため、この例では溶質を検出できませんでした。

上記の例から明確に分かるとおり、検出を多次元化すると特異性や選択性が飛躍的に高まり、複雑なマトリックス中の微少なレベルの対象溶質を検出できるようになります。

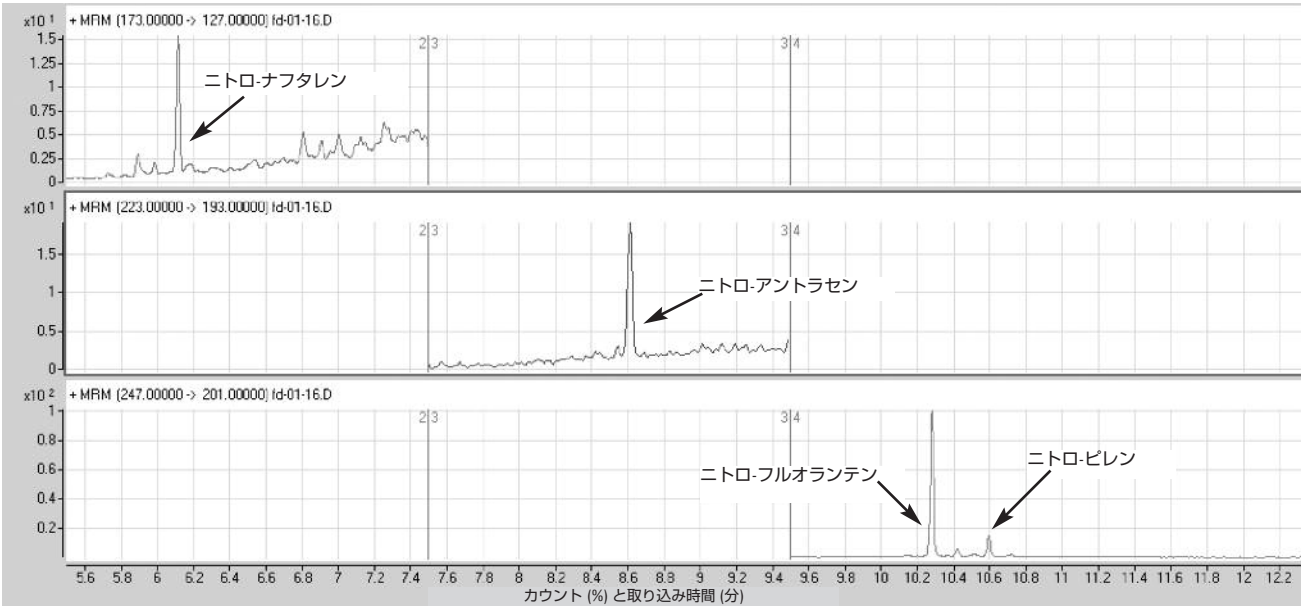

図 2.　　市街地の大気微粒子抽出物に含まれるニトロ-PAH の MRM クロマトグラム

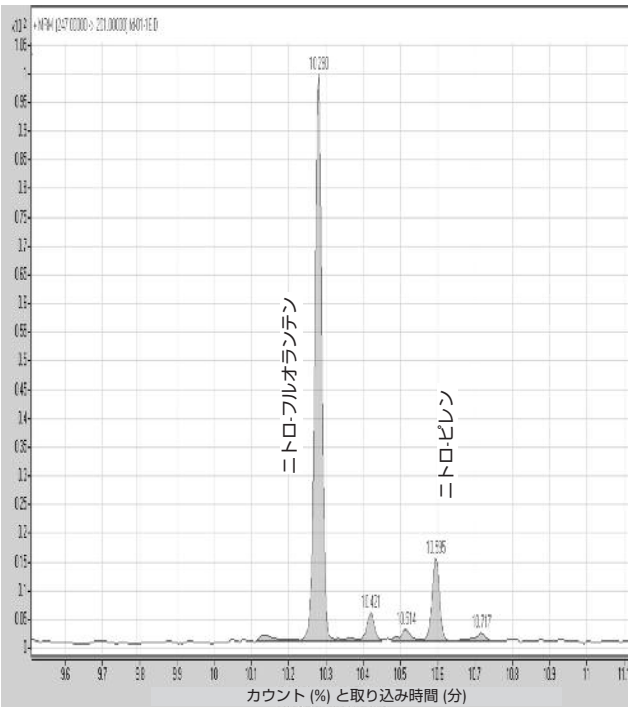

図 3A.　　ニトロ-フルオランテンおよびニトロ-ピレンの
MRM クロマトグラム

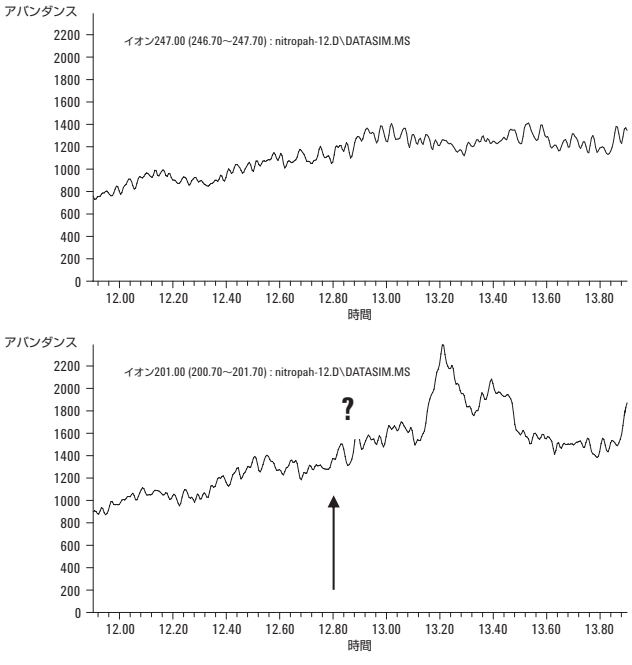

図 3B.　　GC/MS によって得られたニトロ-フルオランテンと
ニトロ-ピレンの SIM クロマトグラム

結論

Agilent 7000A トリプル四重極 GC/MS システムの使用により、大気微粒子抽出物に含まれるニトロ多環式芳香族炭化水素の定量について高い感度と極めて高い選択性を実現できました。シングル四重極 GC/MS の SIM モードによってこうした化合物を検出するためには手間のかかるサンプル前処理や多次元 GC が必要とされますが、GC/MS/MS の MRM モードでは直接抽出物を分析することができました。各溶質の検出レベルは、大気中の pg/m^3 に相当する pg/µL レベルでした。

詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc., 2008
Published in Japan
December 17, 2008
5990-3366JAJP

Agilent Technologies